

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 3 日 (03.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/054945 A1

- (51) 国際特許分類: H01L 21/302 学園 2 丁目 1 番地 関西学院大学理工学部内 Hyogo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/12919
- (22) 国際出願日: 2002 年 12 月 10 日 (10.12.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2001-377075 2001 年 12 月 11 日 (11.12.2001) JP
特願 2001-377084 2001 年 12 月 11 日 (11.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 財団法人新産業創造研究機構 (THE NEW INDUSTRY RESEARCH ORGANIZATION) [JP/JP]; 〒650-0047 兵庫県 神戸市 中央区港島南町 1 丁目 5-2 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金子 忠昭 (KANEKO, Tadaaki) [JP/JP]; 〒669-1337 兵庫県 三田市 学園 3-1-A 210 Hyogo (JP). 浅岡 康 (ASAOKA, Yasushi) [JP/JP]; 〒669-1316 兵庫県 三田市 上井沢 545-1-301 Hyogo (JP). 佐野 直克 (SANO, Naokatsu) [JP/JP]; 〒669-1337 兵庫県 三田市
- (74) 代理人: 梶 良之, 外 (KAJI, Yoshiyuki et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 1 4 番 2 2 号 リクルート新大阪ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR ION BEAM FINE PATTERNING OF INORGANIC MULTILAYER RESIST, AND SEMICONDUCTOR DEVICE, QUANTUM DEVICE, MICROMACHINE COMPONENT AND FINE STRUCTURE MANUFACTURED BY THE METHOD

(54) 発明の名称: 無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法及びこの方法による半導体デバイス、量子デバイス、マイクロマシンコンポーネント及び微細構造体

(57) Abstract: A method for ion beam fine patterning of an inorganic multilayer resist, which comprises forming, on the surface of a semiconductor substrate(X), an inorganic material (Y) layer capable of forming a thermally and chemically stable oxidized film layer preventing the oxidation of the substrate(X) and, forming, on the surface of the inorganic material(Y)layer, an inorganic material (Z) layer capable of forming a thermally unstable natural oxidation film preventing the oxidation of the inorganic material (Y) layer and a forced oxidation film which is weaker than the above (Y) layer but is chemically stable, implanting a metal ion in the presence of a naturally formed oxidized surface film being formed on the surface of the (Z) layer or under the irradiation of molecular oxygen, to thereby selectively substitute a stable forced oxidized film (Z') layer for the above naturally formed oxidized surface film, increasing the amount of the ion implanted, to form a thermally and chemically stable oxidized film (Y') layer on the above (Y) layer through propagation of an O ion from the above naturally oxidized film or the above forced oxidized film (Z') layer and through sputtering of (Z)layer, and then subjecting the surface of the above substrate (X) to a dry etching with good accuracy using a reactive etching gas, to thereby remove the above surface oxidized film exclusive of the part substituted with the above forced oxidized film (Z') layer or the above oxidized film (Y') layer, the (Z) layer, the (Y) layer and a part of the substrate(X).

[続葉有]



WO 03/054945 A1



(57) 要約:

半導体基板Xの表面に、前記基板Xの酸化を防止し化学的にも熱的にも安定な酸化膜層を形成できる無機材料Y層を形成し、さらに、前記Y層表面に前記Y層の酸化を防止し熱的に不安定な自然酸化膜又は前記Y層よりも弱い化学的に安定な強制酸化膜を形成できる無機材料Z層を形成した後、前記Z層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に安定な強制酸化膜Z'層に置換し、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記自然酸化膜又は前記強制酸化膜Z'層からのOイオンの伝播及びZ層のスputタリングにより前記Y層に熱的にも化学的にも安定な酸化膜Y'層を生成させた後、前記基板X表面を反応性エッチングガスにより精度よくドライエッチングし、前記強制酸化膜Z'層及び前記酸化膜Y'層に置換した部分以外の前記表面酸化膜、Z層、Y層及び基板Xの一部を除去するものである。

明 細 書

無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法及びこの方法による半導体デバイス、量子デバイス、マイクロマシーンコンポーネント及び微細構造体

5

技術分野

本発明は、 Si 、 SiC 、 GaAs を含む $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ や $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 等の無機材料からなる半導体基板表面へのイオンビーム微細加工方法及びこの方法による半導体デバイス、量子デバイス及びマイクロマシーンコンポーネントに関するものである。

10

背景技術

近年、マイクロエレクトロニクスの中核をなすULSIの集積度の向上とともに、これら量子デバイスにおける回路パターンは微細化の一途をたどっている。このため、ナノ領域での微細加工技術の開発が盛んに行われている。

15

従来、これら量子デバイスの回路パターンの微細加工技術の代表的なものとしては、パターン転写方式の光リソグラフィーがある。この光リソグラフィー技術は、極紫外光やX線を用いることにより高精度化を目指してはいるものの、高精度の微細なマスクを作製する必要がある。また、フォトレジストを用いるときの解像度の点で限界に近づきつつある。さらに、これら従来の方法からの拡張では開発コストも無視し得ないものになっており、新しい微細加工方法の開発が要望されている。

20

半導体デバイスの作製プロセスでは、絶縁膜や金属薄膜の不要部分を、レジストパターン通りに高精度で取り除くための基礎技術として

25

、半導体結晶のエッチング法が広く採用されている。このエッチング法のための手段として、ハロゲンガスを用いたドライエッチングの検討も進められている。このドライエッチングは、超高真空中の比較的清浄な雰囲気で行うため、微細な量子デバイスの加工が

5 可能なものとして期待されている。

例えば、デバイス材料として代表的なSiについては、フッ素および塩素系のハロゲンガスによるドライエッチングプロセスが検討されている。しかしながら、これまでのところ、このSiの場合についても、より微細な量子素子を作製するためのドライエッチングプロセス

10 はいまだ完成していないのが実情である。そして、GaAsを含む $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ や $Ga_xAl_{1-x}As_yP_{1-y}$ 等の化合物半導体についてもドライエッチングプロセスに関する報告は多いが、量子素子の作製を可能とする技術的手段についてはいまだSi同様に、完成していない。

15 例えば、GaAsはSiに比べ電子の移動度が大きく、Siより高周波、高速の動作が可能な材料であって、資源の豊かさ、結晶の完全性等の点から工業規模の大きさで発展し、Siに代わり、その限界を克服する化合物半導体の1種としてその優れた性質と多様性で注目されているものである。またこのGaAs等の化合物半導体のエピタキ

20 シヤル結晶技術として、分子線エピタキシャル成長 (Molecular Beam Epitaxy : 以下、MBEという。) 法や、有機金属気相成長 (Metal Organic Chemical Vapor Deposition : 以下、MOCVDという。) 法等の技術が進歩し、一様な結晶成長が可能になってきており、化合物半導体のデバイス材料としての重要度は増してきている。

25 そこで、本発明者は、化合物半導体等に対する従来のハロゲンガスによるドライエッチング方法の技術的限界を克服するドライエッチン

グ方法として、半導体結晶表面を臭素化物により一原子層単位でドライエッチングする方法を開発し、特開平 8-321483 号公報で開示している。

5 しかしながら、GaAs 基板表面に精度良く回路パターンを形成するためには、前述の一原子層単位でドライエッチングする場合であっても、ドライエッチング用マスクを形成する必要があった。このドライエッチング用マスクは、前述したように、近年の、量子デバイスにおける回路パターンの微細化、複雑化に伴い、ドライエッチング用マスクの微細化は限界に近づきつつある。

10 また、Si や GaAs 基板表面には、自然に SiO_2 、 As_2O_3 、 As_2O 、GaO 等の表面酸化膜が形成されており、ドライエッチング用マスクを形成するにあたり、これら表面酸化膜を除去する必要もあった。

15 本発明は、以上の問題点に鑑みなされたものであり、Si、SiC や GaAs 等の無機材料からなる多層基板の表面酸化膜を予め除去する必要がなく、また、複雑で微細化された回路パターンを形成するためのドライエッチング用マスクを形成することなく、無機材料からなる多層基板表面に、量子デバイスに用いられる微細な 2 次元及び 3 次元の回路パターンを形成するイオンビーム微細加工方法を提供すること
20 を目的とする。

発明の開示

前記課題を解決するための本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、半導体基板 X の表面に、前記基板 X の酸化を防止
25 し化学的にも熱的にも安定な酸化膜層を形成できる無機材料 Y 層を形成し、さらに、前記 Y 層表面に前記 Y 層の酸化を防止し熱的に不安定

な自然酸化膜又は前記Y層よりも弱い化学的に安定な強制酸化膜を形成できる無機材料Z層を形成した後、前記Z層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に安定な強制酸化膜

- 5 Z'層に置換し、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記自然酸化膜又は前記強制酸化膜Z'層からのOイオンの伝播及びZ層のスパッタリングにより前記Y層に熱的にも化学的にも安定な酸化膜Y'層を生成させた後、前記基板X表面を反応性エッチングガスにより精度よくドライエッチングし、前記強制酸化膜Z'層及び前記酸化膜Y'層に置換した部分以外の前記表面酸化膜、Z層、Y層及び基板Xの一部を除去するものである。
- 10

- 無機材料基板X表面に無機材料Y層を形成することで、基板Xの酸化が抑制される。このY層は、MBE法やCVD法によって形成されたものであることが好ましい。MBE法やCVD法によって形成されることで、原子層単位での厚み制御が可能となる。このY層の表面に、さらに無機材料Z層を形成する。このZ層も、前述のY層同様にMBE法やCVD法で形成されたものであることが好ましい。MBE法やCVD法で形成されることによって、原子層単位での厚み制御が可能であるため、Y層へのOイオンの伝播量の制御が可能となる。また、このZ層は緩衝層としても作用する。このZ層の表面に形成される自然酸化膜の表面に直接任意のイオンビーム径及びイオン電流密度に調整したGa等の比較的重い金属のイオンの集束イオンビームを照射して、Z層表面の表面自然酸化膜を選択的に化学的に安定な強制酸化膜Z'層に置換する。このZ'層からのOイオンの伝播及びZ層のス
- 15
- 20
- 25
- パッタリングによってY層表面に化学的にも熱的にも安定な酸化膜Y'層を形成し、それ以外の酸化膜、Z層、Y層及び基板Xの一部を10⁻

⁸ P a 以下程度の減圧下において、ドライエッチングして、化学的に安定な Y' を残すことによって、無機材料である基板表面 X にマスクを使用することなく、任意の回路パターンを自在に形成することができる。

- 5 なお、ここで、半導体基板 X となる無機材料としては、S i、S i C、G a A s を含む $G a_x I n_{1-x} A s_y P_{1-y}$ や $G a_x A l_{1-x} A s_y P_{1-y}$ 等を使用できる。また、この基板 X の酸化を防止し化学的にも熱的にも安定な酸化膜層を形成できる無機材料 Y 層としては、A l、A l A s を含む $G a_x A l_{1-x} A s_y P_{1-y}$ 等がある。さらにこの Y 層の表面
- 10 に形成される Z 層としては、アモルファス S i 層や、G a A s を含む $G a_x I n_{1-x} A s_y P_{1-y}$ 等がある。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、前記 Z 層の厚みを制御することによって前記 Y 層表面に形成される前記酸化膜 Y' 層の大きさを制御するものである。

- 15 無機材料 Z 層は、M B E 法や C V D 法によって形成されることが好ましい。原子層単位の厚みで制御されるからである。これによって、この Z 層の厚みによって Y 層へ伝播される O イオンの量を制御することができ、Y 層表面に形成される酸化膜 Y' 層の大きさが制御できる。

- また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、
- 20 前記金属イオンの注入量を制御することによって前記 Y 層表面に形成される酸化膜 Y' 層の大きさを制御するものである。

- 例えば、G a 等の金属イオンの注入量を制御することによって、Z 層表面に生成される強制酸化膜 Z' 層の大きさを制御することが可能となる。これにより、この Z' 層から伝播される O イオン量を制御することができ、Y 層表面に形成される酸化膜 Y' 層の大きさを制御することが
- 25 ができる。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、前記強制酸化膜Z'及び酸化膜Y'層に置換される部分の大きさ及び前記ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記基板表面を、ネガ型、ポジ型のいずれにも加工することができるものである。

- 5 化学的に安定なZ'層及び熱的にも化学的にも安定なY'層の形成される大きさを制御するとともに、エッチング量を制御することによって、基板X表面を、ネガ型、ポジ型のいずれにも自在に加工することができる。このため、近年の量子デバイスに用いられる回路パターンのように、複雑化し、微細化した回路パターンにも対応が可能となる。

- 10 また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、前記反応性エッチングガスに、AsBr、AsBr₂、AsBr₃を用いるものである。

原子層単位でのエッチングが可能となり、基板X表面に任意の回路パターンを自在に形成することができる。

- 15 また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、Siウェハース基板表面にAl層を形成し、さらに、該Al層表面にSiアモルファス層を形成した後、該Siアモルファス層表面にイオンビームを任意の形状に選択吸収できるマスクを通して金属イオンを所要の形状に注入し、前記Siアモルファス層表面に自然に形成されて
- 20 いる表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に強制酸化膜Si_xO_yに置換させ、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記強制酸化膜Si_xO_yからのOイオンの伝播及び前記Siアモルファス層のスパッタリングにより前記Al層の一部にAl_xO_yを生成させた後、前記Siウェハ
- 25 ース基板表面を反応性エッチングガスにより一原子層単位でドライエッチングし、前記強制酸化膜Si_xO_y及びAl_xO_yに置換した部分以外

の前記表面自然酸化膜、S i アモルファス層、A l 層及びS i ウェハー基板の一部を除去するものである。

- 5 S i ウェハー基板表面に、A l 層を、さらにその表面にS i アモルファス層を形成する。このS i アモルファス層表面に所定のパターンが形成され、必要な部分以外の場所にはイオンビームを透過しないマスクを設置し、このマスクを介して金属イオンを前記S i アモルファス層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとで照射する。すると、マスクに設けられているパターンを通過した金属イオンによって、S i アモルファス層表面に自然に形成
- 10 されている表面自然酸化膜が選択的に化学的に安定な酸化層S i O₂に置換される。更にイオンの打ち込み量を増やすと、このS i O₂からのOイオンの伝播又はS i アモルファス層のスパッタリングによって、A l 層表面に化学的に安定なA l_xO_y、例えば、A l₂O₃が形成される。そして、マスクを除去した後、S i ウェハー基板表面に形成され
- 15 たS i O₂、及びA l_xO_y以外の部分のS i アモルファス層、A l 層及びS i ウェハー基板の一部を10⁻⁸Pa以下程度の減圧下において、ドライエッチングして、化学的に安定なA l₂O₃を残すことによって、S i 基板表面に任意の形状の構造やパターンを自在に形成することができる。なお、ここで、用いられる金属イオンとしては、比較的重い金属であるG a等を使用することが好ましい。
- 20

- ここで、S i 基板表面に形成されるA l 層は、M B E法又は化学気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition：以下、C V Dという。）或いは、M O C V D法によって形成されたものであることが好ましい。M B E法又はC V D法或いはM O C V D法によって形成されることで、
- 25 原子層単位で厚み制御を行うことが可能となるからである。A l 層の表面に形成されるS i アモルファス層も、M B E法又はC V D法或い

はMOCVD法によって形成されたものであることが好ましい。原子層単位での厚み制御が可能であるため、第2層のA1層表面へのOイオンの伝播量の正確な制御が可能となるからである。

- また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、
- 5 Siウェハー基板表面にA1層を形成し、さらに、前記A1層表面にSiアモルファス層を形成した後、前記Siアモルファス層表面にイオンビームを任意の形状に選択吸収できるマスクを通して金属イオンを所要の形状に注入した後に、前記マスクを取り除き、任意のイオンビーム径、イオン電流密度に制御した金属イオンの集束イオンビーム
- 10 を前記Siアモルファス層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に強制酸化膜 Si_xO_y に置換させ、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記強制酸化膜 Si_xO_y からのOイオンの伝播及び前記Siアモルファス層のスパッタリングにより前記A1
- 15 層の一部に Al_xO_y を生成させた後、Siウェハー基板表面を反応性エッチングガスにより一原子層単位でドライエッチングし、前記強制酸化膜 Si_xO_y 及び Al_xO_y に置換した部分以外の前記表面自然酸化膜、Siアモルファス層、A1層及びSiウェハー基板の一部を除去するものである。
- 20 マスクを使用して金属イオンを照射した後に、マスクを取り除き、マスクを通過した金属イオンによって、形成された化学的に安定な SiO_2 、及び Al_xO_y に対して金属イオンをさらに注入することによって、これらに注入されるイオンドーズ量を増加させ、形成される Al_xO_y の大きさを制御することが可能となる。これによって、Siウェハー
- 25 基板表面に部分的に集束イオンビームによる描画を効率よく行うことが可能となり、Siウェハー基板表面の全体に所定の微細加工を施

すとともに、部分的にも微細加工を行うことができる。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、前記マスクを取り除いた後に表面自然酸化膜に打ち込む任意のイオンビーム径とイオン電流密度に制御した金属イオンの注入量を制御することによって、前記 $A1_xO_y$ 層の一部をスパッタリングし、該 $A1_xO_y$ パターンを任意の形状に微細加工して、全体と局部両方のパターンを自在に制御することによって、ナノオーダーサイズの微細構造体及び／又は電子回路をSiウェハー基板全面に効率よく形成することができるものである。

- 10 マスクを取り除いた後に、注入するイオンビームのビーム径及びイオン電流密度を制御する。そして、注入されるイオンが所定の濃度以上となるように、例えば、金属イオンビームをそのイオンビーム密度が、例えば 6×10^{16} (個/cm²) 以上で注入する。これによって、マスクを用いた金属イオン注入で得られた形状に追加して微細加工形状を任意に形成することができる。このため、Siウェハー基板表面の全体と局部両方をミリオオーダーからナノオーダーサイズの所定のパターンを有した微細構造体及び／又は電子回路を加工することが可能となる。

- また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、
20 前記Siアモルファス層の厚みを制御することによって、前記A1層表面に形成される $A1_xO_y$ の大きさを制御できるものである。

- MBE法又はCVD法或いはMOCVD法により、表面に形成されるSiアモルファス層の厚みを原子層単位で制御することで、第2層のA1層へのOイオンの伝播量を制御することができ、A1層表面に
25 形成される $A1_xO_y$ 層の大きさを制御することが可能となる。また、イオンビーム密度を例えば 6×10^{16} (個/cm²) 以上に増やすとス

パッタリングを起こす。そして、 Al_xO_y 層とSi基板の一部を削り取り、マスクを用いたGaイオン注入で得られた形状に追加して微細加工形状を任意に形成することができるので、ミリオーダーからナノオーダーの広範囲の形状を自由に形成することができる。

5 また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、前記 Si_xO_y 及び Al_xO_y に置換される部分の大きさ及び前記ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記Siウェハー基板表面を、ナノオーダーサイズのネガ型、ポジ型のいずれにも加工することができるものである。

10 化学的に安定な Si_xO_y 及び Al_xO_y の形成される大きさを制御するとともに、エッチング量を制御することによって、Siウェハー基板表面に形成される微細加工面積を自在に制御することが可能であり、Siウェハー基板表面を、ネガ型、ポジ型のいずれにも自在に加工することができる。このため、近年の量子デバイスに用いられる回路
15 パターンのように、複雑化し、微細化した回路パターンにも対応が可能となる。

また、本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、前記反応性エッチングガスに、 BiF_3 又は XeF_2 を用いるものである。

20 原子層単位でのエッチングが可能となり、Siウェハー基板表面に任意の回路パターンを自在に形成することができる。

また、本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、任意の形状に無機材料表面を加工することが可能であることから、半導体デバイス、量子デバイス、マイクロマシーンコンポーネント

25 及び微細構造体の製作を可能とする。

図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明に係るイオンビーム微細加工方法の実施形態例をイオンドーズ量（イオン注入量）の違いによる形成過程の違いを説明するための図である。第2図は、第1図に示すイオン注入後の基板表面をドライエッチングした場合の断面模式図を示し、エッチング量が少ない場合の断面模式図を示す図である。第3図は、第1図に示すイオン注入後の基板表面をドライエッチングした場合の断面模式図を示し、エッチング量が多い場合の断面模式図を示す図である。第4図は、イオンビーム走査時のイオンドーズ量を説明するための図である。
- 第5図は、3次元の回路パターンの形成方法を説明するための図である。第6図は、3次元の格子状の回路パターンの例を示す図である。第7図は、イオンビームを重ね合わせて行う微細加工の方法の一例を示す図である。第8図は、Si基板に、本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法の実施形態の一例のマスクを使用して広い面積の構造体全体にイオン注入する工程を説明するための図である。第9図は、第8図に示すマスクを使ったイオン注入の後で、マスクを取り除き、集束イオン描画法でイオンを任意の大きさ、電流密度で注入して全体構造の形の加工や細部の微細加工も行う工程を説明するための図である。第10図は、第8図に示すイオン注入後の基板表面をドライエッチングした場合の断面模式図を示しSi基板までは削らない状態を示す図である。第11図は、エッチング量が多い場合の断面模式図を示す図であるエッチング量が多い場合Si基板の一部が削られて Al_2O_3 を乗せた回路と成っている状態を示す図である。第12図は、本発明に係るイオンビーム微細加工方法のイオンドーズ量（イオン注入量）が異なる基板表面のAFM像を示す図である。第13図は、Si基板及びGaAs基板表面に本発明に係るイオンビーム

微細加工方法を用いた場合のAFM像を示す図である。第14図は、マスクを使用した本実施形態の一例によるSiウェハー基板上の微細構造体のAFM像を示す図である。第15図は、量子細線概念図を示す図である。

5

発明を実施するための最良の形態

以下、図面を参照しつつ本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法の実施の形態の一例を説明する。第1図は、Gaイオンを打ち込んだ状態の断面模式図であり、第2図及び第3図は、原子層単位でドライエッチングをした場合の断面模式図であり、第2図はエッチング量の少ないもの、第3図はエッチング量の多いもの

10

を示している。

第1図において、1はSiやGaAsを含む $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 等の無機材料からなる基板Xである。2は基板X1表面にMBE法やCVD法或いはMOCVD法により形成され、基板X1表面の酸化を防止し化学的にも熱的にも安定な酸化膜層を形成できるAlやAlAsを含む $Ga_xAl_{1-x}As_yP_{1-y}$ 等の無機材料Y層を示す。3はこのY層2の表面にMBE法やCVD法或いはMOCVD法により形成されたY層2の酸化を防止し熱的に不安定な表面酸化膜又はY層よりも弱いがある程度化学的に安定な強制酸化膜といった複数の酸化膜を形成でき、レジスト層となるアモルファスSi層、GaAs層、InAs層を含む $Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 層等の無機材料Z層である。4はこのZ層3の表面に自然に形成されている SiO_2 や As_2O_3 等の表面の表面自然酸化膜を示している。また、紙面左から右にかけて、即ち、第1図(a)～(e)に移るにしたがって金属イオン、例えば、Gaイオンの注入量が増加していることを示している。

15

20

25

本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法は、まず、 Si 、 SiC や、 GaAs を含む $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 基板X1表面にMBE法やCVD法により任意の厚みに形成された Al や AlAs を含む $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 等の無機材料Y層2、及びアモルファス Si 層、 GaAs 層や InAs 層を含む $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{As}_y\text{P}_{1-y}$ 層等の無機材料Z層3と積層する。そして、Z層3の表面に自然に形成されている SiO_2 や As_2O_3 等の表面自然酸化膜4を除去することなく、この表面自然酸化膜4の表面に向かってイオンビーム径を $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.3\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以下に絞った比較的重い金属からなるイオン、好ましくはGaイオン5を真空中若しくは酸素供給の下で照射して、表面自然酸化膜4にイオンを注入する。金属イオン5の注入により、表面自然酸化膜4の SiO_2 、 As_2O_3 等の酸化物は、ある注入量以下では化学的に安定した酸化物である SiO_2 、 Ga_2O_3 等の強制酸化膜Z'層6に置換される（第1図(a)参照）。そして、金属イオン5の注入量あるいはZ層3の厚みによって、Y層2に伝播する酸素の量又はZ層のスputtering量を制御でき、Y層2の表面に Al_2O_3 等の酸化膜Y'層7が形成される（第1図(b)参照）。これら化学的に安定な強制酸化膜Z'層6及び酸化膜Y'層7は、ドライエッチング時のマスクの役割を果たす。また、酸化膜Y'層7のサイズは強制酸化膜Z'層6の約 $1/10$ の大きさであるため、強制酸化膜Z'層6のみが形成された場合に比べて、細かいパターンニングが可能となる。このため表面を臭素化物により原子層一層単位でドライエッチングし、強制酸化膜Z'層6及び酸化膜Y'層7に置換された部分以外を除去する（第2図(b)参照）と、基板X1の表面を所定の回路パターンとなるように加工することが可能となる。

表面自然酸化膜4の表面に照射する集束イオンビームは、第4図に

示すように、ビーム先端が円形をしている。このため、第4図（a）に示すように、表面自然酸化膜4上を一定速度で進めると、各部分で、イオンビーム5が重なり合う部分が形成される。このため、表面自然酸化膜4に注入されるイオンドーズ量は、第4図（b）に示すように、イオンビーム5の中心部付近ほどその量が多くなる。すなわち、表面自然酸化膜4に及ぼすイオン領域は、実際のイオンビーム5の径よりも小さくなり、その領域は、照射するイオンビーム径の $2/3 \sim 1/2$ の大きさとできる。このため、表面自然酸化膜4表面には、イオンビーム5のイオンビーム径の $2/3 \sim 1/2$ の太さの線のパターンを加工することが可能となる。

ここで、本実施形態例に係るドライエッチングによると、平坦性のよい表面を再現性よく得ることを可能としている。具体的には、例えば、臭素化物等からなる反応性エッチングガスによるエッチングでは、エッチングされていく原子が表面のステップ位置であって、表面の凹凸を構成しているステップを優先的に取り除くため、原子層を一層単位でエッチングすることができる。このような一層単位でのエッチングの結果、得られる表面はきわめて平坦性の高いものである。すなわち原子レベルで平坦な表面を得ることができる。さらにこの方法はへき開面である（110）面でも、面指数に関わらない同様なエッチングを可能としている。

このドライエッチングにおいては、反応性エッチングガスを用いて超高真空中で、たとえば 10^{-8} Pa レベルへの排気後、 $500 \sim 600^{\circ}\text{C}$ で $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa のガス分圧でのエッチャントガスの導入によりエッチングを実施することができる。ここで、エッチャントガスとして用いられる反応性エッチングガスとしては、好ましくは臭素との化合物、たとえば AsBr_3 がその代表的なものとして例示される。

もちろん、他種のものであってもよい。

このように、表面自然酸化膜4や、アモルファスSi層、GaAs層やInAs層を含む $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ 層等の無機材料Z層3、Al層やAlAs層を含む $Ga_x Al_{1-x} As_y P_{1-y}$ 層等の無機材料Y層2を原子層一層単位毎にエッチングすることが可能であるため、Gaイオンの注入によって形成される化学的に安定な SiO_2 、 Ga_2O_3 、 Al_2O_3 の強制酸化膜Z'層6及び酸化膜Y'層7をドライエッチング時のマスクとして、高アスペクト比で微細寸法の構造体を再現性良く且つ容易に形成することが可能となる。

10 第1図(a)は、金属イオン5がある所定量注入され、表面自然酸化膜4の一部にのみ強制酸化膜Z'層6が形成された状態を示している。

この状態で、反応性エッチングガスとして、例えば、臭素化物ガスを用いて超高真空中で、例えば 10^{-8} Paレベルへの排気後、500
15 ~600℃で $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Paのガス分圧でのエッチャントガスの導入によりドライエッチングを行ったものを第2図(a)に示す。エッチング量を制御することによって、第2図(a)に示すように、Siあるいは、GaAsやInAsを含む $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ 等の基板X1表面を、強制酸化膜Z'層6に置換された部分を残した凸状に加工
20 することが可能となる。

さらに、エッチングを行うと、強制酸化膜Z'層6に置換された部分もエッチングされ、第3図(a)に示すように、平坦な面となる。

第1図(b)は、金属イオン5の注入量がある所定の注入量を超えた場合について示している。第1図(b)に示すように、金属イオン5の注入量がある所定の注入量を超えると強制酸化膜Z'層6はスパッタリングされ金属イオンは無機材料Z層3に侵入し、この無機材料Z
25

層 3 に金属イオンが注入された金属イオン侵入領域 8 が形成される。
この金属イオン侵入領域 8 の O イオンが A 1 層や A 1 A s 層等の無機材料 Y 層 2 に到達し、この無機材料 Y 層 2 の表面に A 1₂O₃等の酸化膜 Y' 層 7 が形成される。このとき、A 1、A 1 A s を含む無機材料 Y
5 層 2 の表面に形成される酸化膜 Y' 層 7 は、無機材料 Z 層 3 の厚みによって制御される。

この状態で、ドライエッチングを行い、そのエッチング量が少ないものを第 2 図 (b) に示す。エッチング量が少ない場合、表面自然酸化膜 4 に形成された強制酸化膜 Z' 層 6 及び無機材料 Y 層 2 表面に形成
10 された酸化膜 Y' 層 7 がマスクとして作用する。金属イオンが侵入したイオン侵入領域 8 は、アモルファス化され、イオンが侵入していない無機材料 Z 層 3 に比べ大きなエッチング速度を示す。このため、ドライエッチングを行うと、これら強制酸化膜 Z' 層 6 及び酸化膜 Y' 層 7 以外の部分がエッチングされるとともに、中央に深い溝 9 が形成された
15 凸状部が基板 X 1 表面に形成される。

さらに、エッチングを行うと、第 3 図 (b) に示すように、A 1₂O₃ 7 部分以外がエッチングされ、基板 1 上に凸状部が形成される。

また、第 1 図 (c) に示すように、表面自然酸化膜 4 にさらに金属イオンを注入していくと、表面に形成されている表面自然酸化膜 4 が
20 強制酸化膜 Z' 層 6 に置換していくが、強制酸化膜 Z' 層 6 へ置換されるものにも金属イオンの濃度限界があり、ある一定量以上の金属イオンが注入されると、強制酸化膜 Z' 層 6 が金属イオンによってスパッタリングされ、幅広の溝 9 が形成される。この場合、さらに O イオンが無機材料 Y 層 2 表面に伝播されやすくなり、無機材料 Y 層 2 表面に酸化
25 膜 Y' 層 7 が広い範囲で形成される。

この状態で、エッチングを行うと、エッチング量が少ない場合は、

第2図(c)に示すように、幅広の溝9を有した凸状部が基板X1上に形成される。また、エッチング量を多くすることによって、第3図(c)に示すように、酸化膜Y'層7部分以外がエッチングされ、基板X1上に凸状部が形成される。

- 5 さらに、注入する金属イオン5量を増やしていくと、第1図(d)に示すように、無機材料Z層3がアモルファス化される範囲が拡大して、金属イオン5によってスパッタリングされる。また、無機材料Y層2表面に形成される酸化膜Y'層7も、金属イオンによってスパッタリングされ、溝10が形成される。この基板X1の表面を、前述同様に反応性エッチングガスを用いて超高真空中で、たとえば 10^{-8} Pa
- 10 レベルへの排気後、 $500\sim600^{\circ}\text{C}$ で $10^{-6}\sim10^{-5}$ Paのガス分圧でのエッチャントガスの導入によりドライエッチングを行うと、表面に幅広の深い溝9を有するとともに、底部にも溝10が形成された凸状部を加工することができる(第2図(d)参照)。また、エッチング量を多くすることによって、第3図(d)に示すように、酸化膜Y'層7部分以外がエッチングされ、基板X1上に溝10を有する凸状部が形成される。
- 15

- さらに、注入する金属イオン5量を増やしていくと、第1図(e)に示すように、無機材料Z層3がアモルファス化される範囲が拡大して、金属イオン5によってスパッタリングされる。また、無機材料Y層2も同様にアモルファス化される範囲が拡大し金属イオン5によってスパッタリングされ、深いV字溝11が表面に形成される。この基板1の表面を、前述同様に反応性エッチングガスを用いて超高真空中で、たとえば 10^{-8} Paレベルへの排気後、 $500\sim600^{\circ}\text{C}$ で $10^{-6}\sim10^{-5}$ Paのガス分圧でのエッチャントガスの導入によりドライエ
- 20
- 25 ッチングを行うと、無機材料Z層3のアモルファス化された部分等が

エッチングされ、第2図(e)に示すように、強制酸化膜Z'層6によるマスク下がエッチングされ、幅広の溝9が形成されるとともに、底部に幅広で深い溝10を有する凸状部を加工することができる。また、エッチング量を多くすることによって、第3図(e)に示すように、酸化膜Y'層7部分以外がエッチングされ、基板X1上に溝10を有する凸状部が形成される。

このように、SiあるいはGaAsやInAsを含む $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ 等の無機材料の基板X表面に、Al層、AlAs層を含む $Ga_x Al_{1-x} As_y P_{1-y}$ 層等の無機材料Y層及びGaAsやInAsを含む $Ga_x In_{1-x} As_y P_{1-y}$ 等の無機材料Z層を積層する。そして、この無機材料Z層の表面に自然に形成されている As_2O_3 等の表面自然酸化膜を除去することなく、この表面自然酸化膜にGa等の重い金属のイオンを注入することで、表面に化学的に安定な酸化膜、さらには金属イオンの注入量及び無機材料Z層の厚さを調節することによってAl層やAlAs層を含む $Ga_x Al_{1-x} As_y P_{1-y}$ 層等の無機材料Y層表面に Al_2O_3 等の酸化膜Y'層を形成することが可能となる。そして、注入する金属イオン量を制御することによって反応性エッチングガスによるドライエッチング後の基板Xの表面をネガ型、ポジ型のいずれにも加工することが可能となる。また、Gaイオン注入時に所定の回路パターンとなるように基板Xの表面をイオンビームで描画することによって、容易に任意の回路パターンを再現性良く加工することができる。これによって、半導体デバイスはもちろんであるが、波長弁別デバイス、マイクロマシニングやマイクロコンポーネント等の微細加工、量子ワイヤー等へ応用が可能となる。

また、Al層やAlAs層を含む $Ga_x Al_{1-x} As_y P_{1-y}$ 層等の無機材料Y層と、アモルファスSi層、GaAs層やInAs層を含む

$Ga_xIn_{1-x}As_yP_{1-y}$ 層等の無機材料Z層が積層されているため、イオン注入によって形成される化学的に安定な異なる酸化膜を形成することが可能となり、従来のように2次元的な回路パターン設計のみならず、設計の自由度が広がり、3次元的に回路パターンを設計することも可能となる。

3次元の回路パターンを形成させる手段の一つとして、例えば、図5に示すように、可変ドーズ量ビームを用いた空間変調マスクを形成する方法がある。このとき、ドーズ量の調整及びビーム照射位置を制御することで、第6図(a)乃至(c)に示すようなパターンの形成が可能となる。

また、Gaイオンビームの位置精度は10nmの単位で制御可能であるため、例えば、第7図に示すようにイオンビームを重ね合わせることによって更に微細な回路パターン等の加工も可能となる。なお、本実施形態例では、Gaイオンを例示して説明してきたが、基板表面に注入するイオンは、Gaイオンに限定されるものではなく、他の金属からなるイオンを用いることも可能である。

次に、Siウェハー基板表面にマスクを使用した場合の本発明の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法の実施形態の一例を説明する。第8図は、マスクを使ってイオンをシャワー状に打ち込んだ状態の断面模式図であり、第9図は、マスクを外してイオンを細く集束させて場所により注入量を変えて打ち込んだ状態の断面模式図であり、第10図は原子層単位でドライエッチングをした場合の断面模式図である。第11図は第10図よりエッチング量の多いものを示している。ここで、用いられるイオンとしては、比較的重い金属のイオンであれば特に限定されるものではなく、一般に、よく使用されているGaイオンが、既存の設備をそのまま利用できることなどから好ましい

。

第8図において、21はSiウェハー基板であり、22はSiウェ
ハー基板21表面にMBE法又はCVD法或いはMOCVD法により
形成されたA1層を示し、23はA1層22の表面にMBE法又はC
VD法或いはMOCVD法により形成されたSiアモルファス層であ
5 り、24はSiアモルファス層23の表面に自然に形成されているS
iO₂等の表面自然酸化膜であり、25はマスクを示し、26は金属イ
オンとして使用するGaイオンを示す。

ここで、マスク25としては、金等の金属が例示できるが、照射す
10 るイオンによって適宜選択することが好ましい。また、マスク25は
、一枚のマスク上に任意のパターンが加工されたものや、複数のマス
クを組み合わせることで所定のパターンが形成できるようにしたもの及び複
数のマスクでイオン照射を繰り返して所定のパターンを形成できるよ
うにしたものであってもよい。

15 本実施形態例においては、まず、Siウェハー基板21表面にMB
E法またはCVD法により任意の厚みにA1層22を形成する。この
A1層22の表面にSiアモルファス層23を積層する。そして、そ
の表面に自然に形成されているSiO₂等の表面自然酸化膜24を除去
することなく、この表面自然酸化膜24上に所定のパターンが形成さ
20 れたマスク25を設置し、真空中でGaイオンビーム26をマスク2
5を介して照射する。このとき、Gaイオンビーム26は、シャワー
状に表面全体に照射するようにしてもよいし、あるいは、集束させた
Gaイオンビーム26を一定速度で走査させて表面全体を照射するよ
うにしてもよい。

25 Gaイオンビーム26の注入により表面自然酸化膜24には、化学
的に安定な酸化物であるSiO₂層27が生成される。そして、SiO

層 27 の O イオンが Si アモルファス層 23 内を伝播し Si アモルファス層 23 にイオン侵入領域 32 が形成される。さらに、Ga イオンビーム 26 の注入量を増加させると、SiO₂ 層 27 の O イオンの伝播、又は SiO₂ 層 27 及び Si アモルファス層 23 のスパッタリングによりこのイオン侵入領域 32 の O イオンが A1 層 22 表面に到達する。そして、A1 層 22 表面に伝播されてきた O イオンによって Al₂O₃ 層 28 が形成される。この化学的に安定な SiO₂ 層 27 及び Al₂O₃ 層 28 がドライエッチング時のマスクの役割を果たす。

第 9 図は第 8 図のマスク 25 を使った Ga イオンビーム 26 の注入の後にマスク 25 を取り除き、真空中で Ga イオンの集束イオンビーム 29 を注入した状態を示す。この時 Ga イオンの集束イオンビーム 29 は、(a) はイオン注入量が 6×10^{13} (個/cm²)、(b) は 6×10^{15} (個/cm²)、(c) は 6×10^{16} (個/cm²)、(d) と (e) は 6×10^{17} (個/cm²) である。ここで、第 9 図 (e) は、マスク 25 を通過して既に Ga イオンビーム 26 の照射を受けた場所に追加して Ga イオンの集束イオンビーム 29 を照射した例を示している。

ここで、Ga イオンの集束イオンビーム 29 は、径を 0.5 μm 以下、好ましくは 0.3 μm 以下、更に好ましくは 0.1 μm 以下に絞っていることが好ましい。また、この Ga イオンの集束イオンビーム 29 はビーム先端が円形をしている。このため、表面自然酸化膜 24 上を一定速度で走査すると、各部分で、イオンビームが重なり合う部分が形成される (第 4 図参照)。このため、表面自然酸化膜 4 に注入されるイオン注入量は、Ga イオンの集束イオンビーム 29 の中心部付近ほどその量が多くなる。すなわち、表面自然酸化膜 24 に及ぼすイオン領域は、実際の Ga イオンの集束イオンビーム 29 の径よりも小さ

くなり、その領域は、照射する集束イオンビーム径の $2/3 \sim 1/2$ の大きさとできる。このため、表面自然酸化膜 24 表面には、Ga イオンの集束イオンビーム 9 のイオンビーム径の $2/3 \sim 1/2$ の太さの線のパターンを加工することが可能となる。

- 5 Ga イオンの集束イオンビーム 29 を真空中で照射して、表面自然酸化膜 24 に注入すると、表面自然酸化膜 24 はある注入量以上では化学的に安定した強制酸化物 SiO_2 27 に置換される（第 9 図参照）。そして、Ga イオンの集束イオンビーム 29 の注入量と Si アモルファス層 23 の厚みによって、 SiO_2 27 の O イオンによって Si アモルファス層 23 に Ga イオンが注入されたイオン侵入領域 32 が形成される。そしてさらに Ga イオンの集束イオンビーム 29 の注入量が増加すると、 SiO_2 27 の O イオンがこのイオン侵入領域 32 を経て A1 層 22 に伝播し、又は Si アモルファス層 23 がスパッタリングされ、A1 層 22 に形成される Al_2O_3 層 28 の大きさが制御される（第 9 図参照）。この化学的に安定な SiO_2 層 27 と Al_2O_3 層 28 は、ドライエッチング時のマスクの役割を果たす。また、 Al_2O_3 層 28 のサイズは SiO_2 層 27 の約 $1/10$ の大きさであるため、細かいパターンニングが可能となる。このため表面を反応性エッチングガスにより原子層一層単位でドライエッチングし SiO_2 層 27 と Al_2O_3 層 28 に置換された部分以外を除去する（第 3 図参照）と、Si ウエハー基板 21 の表面を所定のナノオーダーサイズの回路パターンとなるように加工することが可能となる。ここで、使用できる反応性エッチングガスとしては、 BiF_3 又は XeF_2 を用いることができる。

- 25 ここで、本実施形態例に係るドライエッチングによると、平坦性のよい表面を再現性よく得ることを可能としている。具体的には、反応性エッチングガスによるエッチングでは、エッチングされていく原子

が表面のステップ位置の原子であって、表面の凹凸を構成しているステップを優先的に取り除くため、原子層を一層単位でエッチングすることができる。このような一層単位でのエッチングの結果得られる表面はきわめて平坦性の高いものである。すなわち原子レベルで平坦な

5 表面を得ることができる。さらにこの方法はへき開面である（1 1 0）面でも、面指数に関わらない同様なエッチングを可能としている。このため、S i やA l 結晶の表面は（1 0 0）、（1 1 0）、（1 1 1）のいずれの面でも面指数によらず一層単位でのエッチングが可能となる。

10 このドライエッチングにおいては、反応性エッチングガスを用いて超高真空中で、たとえば 10^{-8} P a レベルへの排気後、5 0 0 ~ 6 0 0 °C で 10^{-6} ~ 10^{-5} P a のガス分圧でのエッチャントガスの導入によりエッチングを実施することができる。ここで、エッチャントガスとしては、B i F₃ 又はX e F₂ がその代表的なものとして例示される
15 。もちろん、他種のものであってもよい。

第1 0 図はドライエッチングにより表面自然酸化膜2 4 とS i アモルファス層2 3、A l 層2 2 及びイオン侵入領域3 2 を取り除いた状態であり、S i ウェハー基板2 1 上の所定の場所にS i O₂ 層2 7 とA l₂O₃ 層2 8 が形成された状態を示す。第1 1 図は第1 0 図のドライ
20 エッチングを更に進めた状態を示し、この場合はS i ウェハー基板2 1 の一部がエッチングされてA l₂O₃ 層2 8 とS i ウェハー基板2 1 が凸状に形成されている状態を示す。

第1 0 図において、A はマスクを通過したイオンによってA l₂O₃ 層2 8 が形成されたものであり、別途イオンを注入することなく、ド
25 ライエッチングを行った部分である。これによって、第1 0 図及び第1 1 図に示すように、幅広の凸部を設けることが可能となる。また、

第10図及び第11図におけるa～d部は、前述したように、イオン注入量が異なるものであり、イオン注入量が多くなるにしたがって、ドライエッチング後における形態の変化を示すものである。また、第10図及び第11図におけるe部は、マスクを通過したイオンによつて Al_2O_3 層28が形成された部分にさらにイオンを注入したものである。

第10図において、a部はイオン注入量を少なくすることによって、表面自然酸化膜4が強制酸化物 SiO_2 層27に置換されてドライエッチングで形成された凸状の細線を示している。b部は、 Si アモルファス層23に Ga イオンが注入されたイオン侵入領域32が形成され、 O イオンが Al_2O_3 層28を形成させて、 SiO_2 層27の中心部に溝30ができた凸状の細線を示している。また、c部はイオン注入量が過多となり、イオンによって表面に形成された Al_2O_3 層28の中央部がスパッタリングされ、V字溝31が形成されるとともに、その中央部分に幅広の溝30が形成されているものを示している。d部はさらにイオン注入量が多くなり、 Si ウェハー基板21の一部をもスパッタリングによって加工され、幅広の溝33が形成されているものを示す。また、第11図は、前述のように、さらにドライエッチングを進めた状態を示しており、a部はエッチングにより、 SiO_2 層27、及びその下の Si アモルファス層23と Al 層22が溶出し、 Al_2O_3 層28を表面に有した微細なパターンが形成された。

このように、マスクを使用するとともに、注入する Ga イオンの集束イオンビーム9の量を制御することによって、ミリオーダーサイズからナノオーダーサイズのネガ型、ポジ型の微細加工を Si ウェハー基板上に自在に施すことが可能となる。

さらに、表面自然酸化膜24や Si アモルファス層23、 Al 層2

2を原子層一層単位毎にエッチングすることが可能であるため、イオンの注入によって形成される化学的に安定な酸化物をドライエッチング時のマスクとして、高アスペクト比で微細寸法の構造体を再現性良く且つ容易に形成することが可能となる。

- 5 また、S i 基板表面に、A l 層及びS i アモルファス層を積層し、S i アモルファス層の表面に自然に形成されているS i O₂等の表面自然酸化膜を除去することなく、該表面自然酸化膜にG a イオンを注入することで、化学的に安定なS i O₂を形成し、さらにはG a イオン注入量及びS i アモルファス層の厚さを調節することによって下部層の
- 10 A l 層表面にA l₂O₃を形成することが可能となる。そして、注入するG a イオン量を制御することによって反応性エッチングガスによるドライエッチング後のS i ウェハ基板表面のドライエッチングマスクをネガ型、ポジ型のいずれにも加工することが可能となる。また、G a イオン注入時に所定の回路パターンとなるようにS i ウェハ基
- 15 板表面をイオンビームでマスクングによる照射とマスク無しでの描画を組み合わせることによって、容易に任意の回路パターンを再現性良く加工することができる。これによって、半導体デバイスはもちろんであるが、波長弁別デバイス、マイクロマシニングやマイクロコンポーネント等の微細加工、量子ワイヤー等へ応用が可能となる。
- 20 また、A l 層とS i 層が積層されているため、イオン注入によって形成される化学的に安定な原子サイズの異なるマスクを形成することが可能となり、従来のように2次元的な回路パターンの設計のみならず、設計の自由度が広がり、3次元的に回路パターンを設計することも可能となる。
- 25 なお、本発明に係る無機多層レジストのイオンビーム注入リソグラフィによるS i 半導体微細構造体の加工方法は、前述の実施形態例

に限定されるものではなく、S i ウェハ－基板表面に形成され、S i ウェハ－基板の酸化を防止する役割をするA l 層を $G a_x A l_{1-x} A s_y P_{1-y}$ 層にすることも可能である。また、S i アモルファス層に変えて $G a_x I n_{1-x} A s_y P_{1-y}$ 層とすることもできる。また、S i ウェハ－基板表面に無機材料を多層に積層するだけでなく、一部を単層とすることによって、より複雑な三次元構造の微細構造体に加工することが可能となる。

以上のように、S i ウェハ－基板表面に積層されているA l 層及びS i アモルファス層の表面に形成されている表面自然酸化膜に金属イオンを注入することによって、反応性エッチングガスによってエッチングされない化学的に安定なマスクとなるS i O₂やA l₂O₃の微細なパターンを形成することができる。さらに、金属イオンの注入量を制御することによって、S i 基板表面に形成されるパターンをポジ型、ネガ型のいずれにも加工することが可能となる。また、安定性の異なるマスクを形成することが可能となるため、2次元だけでなく、3次元的な回路パターンニングの設計も可能となる。このため、種々の半導体デバイスや、多様な量子デバイス特性を活かした素子、量子細線、量子箱、また、回折格子やマイクロマシンコンポーネントの製作が可能となる。

第12図は、イオンビームを重ね合わせるように描画することによってA l 層へ伝搬するイオンドーズ量を調整することができ、S i 基板表面に凸部又は凹部が形成できる一例として、S i 基板表面の原子間力顕微鏡（以下、A F Mという。）像を示す。第12図（a）に示すものは、S i アモルファス層の厚みを厚くすることで凸部が形成されたもの、第12図（b）は、S i アモルファス層の厚みを第12図（a）のものよりも薄くすることでイオンドーズ量を多くし、凹部が

形成されたものである。このように、イオンドーズ量に対して非常に敏感に反応するため、S i アモルファス層の厚みを制御したり、イオン照射量を制御することで、イオンドーズ量を調整することによって、表面形状を自在に設計することが可能となる。

5 以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明する。

(実施例 1)

無機材料基板 X として S i 基板を用い、S i 基板表面に M B E 法によって無機材料 Y 層として厚さ 3 n m の A l A s 層と、無機材料 Z 層として厚さ 3 0 n m の G a A s 層を形成する。そして、G a A s 層表面に自然に形成されている A s ₂ O ₃ 等の表面自然酸化膜の表面に向つてイオンビーム径を 0 . 1 μ m に絞った G a イオンを真空中で 6×10^{16} 個 / c m ²、加速電圧 3 0 k V で照射して、表面自然酸化膜に G a イオンを注入する。G a イオン注入後、超高真空装置に設置し、 10^{-8} P a レベルへ排気後、5 0 0 ~ 6 0 0 ° C で $10^{-6} \sim 10^{-5}$ P a のガス分圧での A s B r ₃ ガスを導入してエッチングを行う。

第 1 3 図 (a) に、その表面の A F M 像を示す。第 1 3 図 (a) に示すように、G a A s 基板表面には、A s B r ₃ ガスによってエッチングされなかった G a イオンが注入されて表面酸化膜が G a ₂ O ₃ に置換された部分が凸状に形成されているのが観察できる。

20 (実施例 2)

G a イオンの注入量を 6×10^{17} 個 / c m ² とし、照射した以外、実施例 1 と同様にして、G a イオンを注入した後、表面を A s B r ₃ ガスでドライエッチングをおこなった。

第 1 3 図 (b) に、その表面の A F M 像を示す。第 1 3 図 (b) に示すように、S i 基板表面には、深い溝の凹状のパターンが形成されているのが観察できる。

(実施例 3)

無機材料基板 X として GaAs 基板を用い、GaAs 基板表面に MBE 法によって無機材料 Y 層として厚さ 30 nm の AlAs 層と、無機材料 Z 層として厚さ 300 nm の GaAs 層を形成する。そして、

- 5 GaAs 層表面に自然に形成されている As_2O_3 等の表面自然酸化膜の表面に向ってイオンビーム径を $0.1 \mu m$ に絞った Ga イオンを真空中で 6×10^{16} 個/cm²、加速電圧 30 kV で照射して、表面自然酸化膜に Ga イオンを注入する。Ga イオン注入後、超高真空装置に設置し、 10^{-8} Pa レベルへ排気後、500~600℃で $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa のガス分圧での $AsBr_3$ ガスを導入してエッチングを行う。

第 13 図 (c) に、その表面の AFM 像を示す。第 13 図 (c) に示すように、GaAs 基板表面には、 $AsBr_3$ ガスによってエッチングされなかった Ga イオンが注入されて表面酸化膜が Ga_2O_3 に置換された部分が凸状に形成されているのが観察できる。

15 (実施例 4)

Ga イオンの注入量を 6×10^{17} 個/cm² とし、照射した以外、実施例 3 と同様にして、Ga イオンを注入した後、表面を $AsBr_3$ ガスでドライエッチングをおこなった。

- 20 第 13 図 (d) に、その表面の AFM 像を示す。第 13 図 (d) に示すように、GaAs 基板表面には、深い溝を有した凸状のパターンが形成されているのが観察できる。

- 以上のように、半導体基板となる無機材料基板 X の表面に基板 X の酸化を防止し、エッチング時の強いマスクとして働く無機材料 Y 層、無機材料 Y 層の酸化を防止する Z 層を積層し、無機材料 Z 層の表面に
25 形成されている表面自然酸化膜に金属イオンを注入することによって、臭素化物等の反応性エッチングガスによってエッチングされない化

学的に安定なマスクとなる Al_2O_3 及び Ga_2O_3 又は SiO_2 等の酸化膜 Y' 層、Z' 層を形成することができる。さらに、金属イオンの注入量を制御することによって、基板 X 表面に形成されるパターンをポジ型、ネガ型のいずれにも加工することが可能となる。また、基板 X と

5 しては、無機材料であれば特に制限はなく、例えば、半導体基板として一般的に使用されている Si や GaAs においては、その表面に任意の形状に微細加工を行うことができる。

また、所定の大きさに微細加工することが可能となるため、2次元だけでなく、3次元的な回路パターニングの設計も可能となる。この

10 ため、種々の半導体デバイスや、多様な量子デバイス特性を生かした素子、例えば、第 15 図に示す量子細線、量子箱、また、回折格子やマイクロマシーンコンポーネントの製作が可能となる。

(実施例 5)

Si 基板表面に MBE 法によって厚さ 20 nm の Al 層と、厚さ 3

15 0 nm の Si アモルファス層を形成する。そして、Si アモルファス層表面に自然に形成されている SiO_2 等の表面自然酸化膜の表面に向って、開口径 100 μm 厚み 500 μm に所定のパターンにパターニングされたマスクを LIGA の製法で作製し、SiC の枠に取り付けて金の薄板状のマスクとして Si 基板上に設置してマスクングを行い

20 Ga イオンを 6×10^{15} (個/ cm^2)、加速電圧 30 kV でシャワー状に照射して表面酸化層に Ga イオンを注入する。そして、マスクを取り外した後に、イオンビーム径を 0.1 μm に絞った Ga イオンを同じく真空中で 6×10^{15} 個/ cm^2 、加速電圧 30 kV で照射して、表面自然酸化膜に Ga イオンを注入する。Ga イオン注入後、超高真

25 空装置に設置し、 10^{-8} Pa レベルへ排気後、600~700°C で $10^{-6} \sim 10^{-5}$ Pa のガス分圧での BiF_3 ガスを導入してエッチング

を行った。

第14図にSiウェハー基板表面のAFM像を示す。第14図に示すように、マスクを取り除いた後、部分的にイオンビームを注入することで、局所的に溝を形成できるなど、所定形状の高アスペクト比の

- 5 微細構造物を比較的容易にSiウェハー基板表面に形成することが可能となる。

産業上の利用可能性

- 以上詳しく説明した通り、この発明により、無機材料からなる基板
- 10 表面に、無機材料からなるレジスト層を積層し、その表面に自然に形成される表面自然酸化膜を除去することなく、その表面自然酸化膜に金属イオンを注入することによって、化学的に安定な酸化物を形成し、原子層単位でエッチングを行うことによって、基板表面に形成されるパターンをポジ型、ネガ型のいずれにも加工することが可能となる
- 15 。また、原子サイズの異なる酸化物を形成することができるため、回路パターンの設計の自由度が広がり、多様な量子デバイス特性を生かした有用な素子、例えば量子細線、量子箱、回折格子、マイクロマシンの実現も可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 半導体基板 X の表面に、前記基板 X の酸化を防止し化学的にも熱的にも安定な酸化膜層を形成できる無機材料 Y 層を形成し、さらに、前記 Y 層表面に前記 Y 層の酸化を防止し熱的に不安定な自然酸化膜又は前記 Y 層よりも弱い化学的に安定な強制酸化膜を形成できる無機材料 Z 層を形成した後、前記 Z 層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に安定な強制酸化膜 Z' 層に置換し、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記自然酸化膜又は前記強制酸化膜 Z' 層からの O イオンの伝播及び Z 層のスputtering により前記 Y 層に熱的にも化学的にも安定な酸化膜 Y' 層を生成させた後、前記基板 X 表面を反応性エッチングガスにより精度よくドライエッチングし、前記強制酸化膜 Z' 層及び前記酸化膜 Y' 層に置換した部分以外の前記表面酸化膜、Z 層、Y 層及び基板 X の一部を除去する無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
2. 前記 Z 層の厚みを制御することによって前記 Y 層表面に形成される前記酸化膜 Y' 層の大きさを制御する請求の範囲第 1 項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
3. 前記金属イオンの注入量を制御することによって前記 Y 層表面に形成される酸化膜 Y' 層の大きさを制御する請求の範囲第 1 項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
4. 前記強制酸化膜 Z' 層及び酸化膜 Y' 層に置換される部分の大きさ及び前記ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記基板表面を、ネガ型、ポジ型のいずれにも加工することができる請求の範囲第 1 項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。
5. 前記反応性エッチングガスに、AsBr、AsBr₂、AsBr₃

を用いる請求の範囲第1項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

6. Siウェハ－基板表面にAl層を形成し、さらに、前記Al層表面にSiアモルファス層を形成した後、前記Siアモルファス層表面にイオンビームを任意の形状に選択吸収できるマスクを通して金属イオンを所要の形状に注入し、前記Siアモルファス層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に強制酸化膜 Si_xO_y に置換させ、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記強制酸化膜 Si_xO_y からのOイオンの伝播及び前記Siアモルファス層のスパッタリングにより前記Al層の一部に Al_xO_y を生成させた後、前記Siウェハ－基板表面を反応性エッチングガスにより一原子層単位でドライエッチングし、前記強制酸化膜 Si_xO_y 及び前記 Al_xO_y に置換した部分以外の前記表面自然酸化膜、Siアモルファス層、Al層及びSiウェハ－基板の一部を除去する無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

7. Siウェハ－基板表面にAl層を形成し、さらに、前記Al層表面にSiアモルファス層を形成した後、前記Siアモルファス層表面にイオンビームを任意の形状に選択吸収できるマスクを通して金属イオンを所要の形状に注入した後に、前記マスクを取り除き、任意のイオンビーム径、イオン電流密度に制御した金属イオンの集束イオンビームを前記Siアモルファス層表面に自然に形成されている表面自然酸化膜の存在又は酸素分子放射のもとでの金属イオン打ち込みにより、前記表面自然酸化膜を選択的に強制酸化膜 Si_xO_y に置換させ、更にイオンの打ち込み量を増やし、前記強制酸化膜 Si_xO_y からのOイオンの伝播及び前記Siアモルファス層のスパッタリングにより前記

A1層の一部に Al_xO_y を生成させた後、Siウェハー基板表面を反応性エッチングガスにより一原子層単位でドライエッチングし、前記強制酸化膜 Si_xO_y 及び Al_xO_y に置換した部分以外の前記表面自然酸化膜、Siアモルファス層、A1層及びSiウェハー基板の一部を

5 除去する無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

8. 前記マスクを取り除いた後に表面自然酸化膜に打ち込む任意のイオンビーム径とイオン電流密度に制御した金属イオンの注入量を制御することによって、前記 Al_xO_y 層の一部をスパッタリングし、該 Al_xO_y パターンを任意の形状に微細加工して、全体と局部両方のパター

10 ーンを自在に制御することによって、ナノオーダーサイズの微細構造体及び／又は電子回路をSiウェハー基板全面に効率よく形成することができる請求の範囲第7項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

9. 前記Siアモルファス層の厚みを制御することによって、前記A1層表面に形成される Al_xO_y の大きさを制御できる請求の範囲第6項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

15

10. 前記Siアモルファス層の厚みを制御することによって、前記A1層表面に形成される Al_xO_y の大きさを制御できる請求の範囲第7項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

20 11. 前記 Si_xO_y 及び Al_xO_y に置換される部分の大きさ及び前記ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記Siウェハー基板表面を、ナノオーダーサイズのネガ型、ポジ型のいずれにも加工することができる請求の範囲第6項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

25 12. 前記 Si_xO_y 及び Al_xO_y に置換される部分の大きさ及び前記ドライエッチングによる除去量を制御することによって前記Siウェ

ハー基板表面を、ナノオーダーサイズのネガ型、ポジ型のいずれにも加工することができる請求の範囲第7項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

- 1 3. 前記反応性エッチングガスに、 BiF_3 又は XeF_2 を用いる請求の範囲第6項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

1 4. 前記反応性エッチングガスに、 BiF_3 又は XeF_2 を用いる請求の範囲第7項に記載の無機多層レジストのイオンビーム微細加工方法。

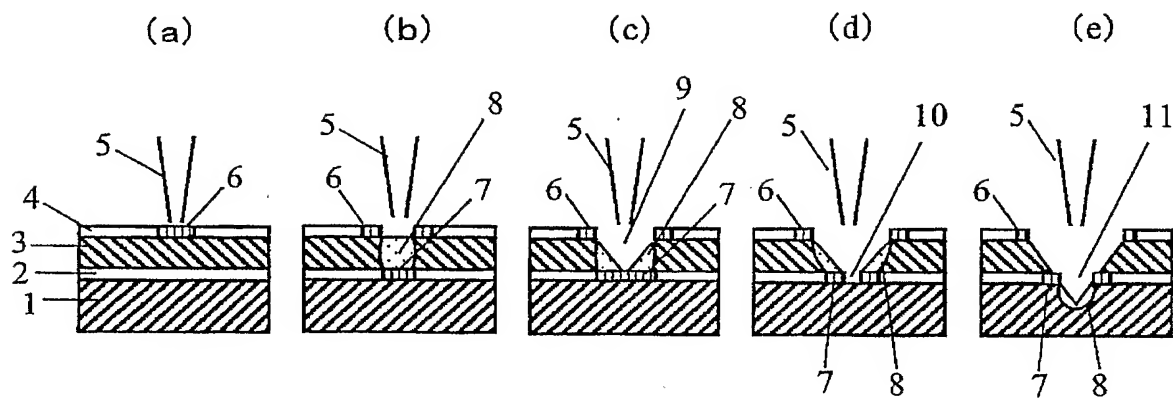
- 10 1 5. 請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかの方法により製作された半導体デバイス。

1 6. 請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかの方法により製作された量子デバイス。

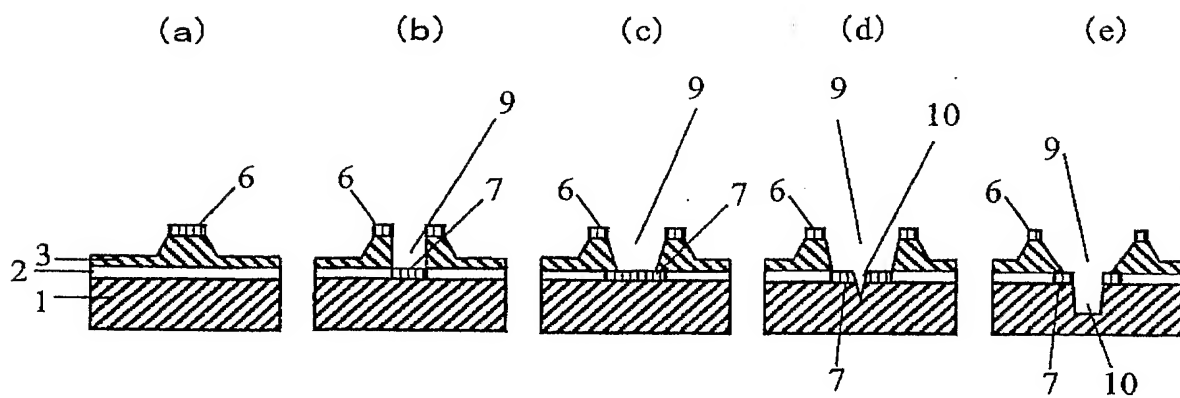
- 15 1 7. 請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかの方法により製作されたマイクロマシーンコンポーネント。

1 8. 請求の範囲第1項乃至第14項のいずれかの方法により製作された微細構造体。

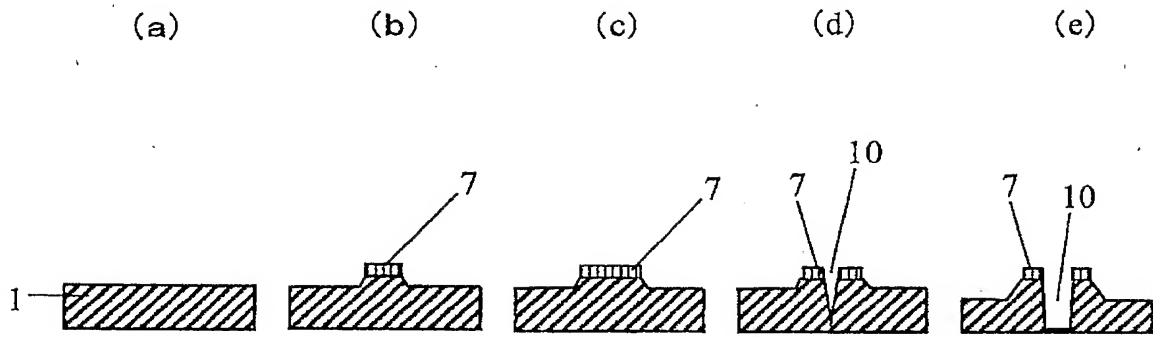
第1図



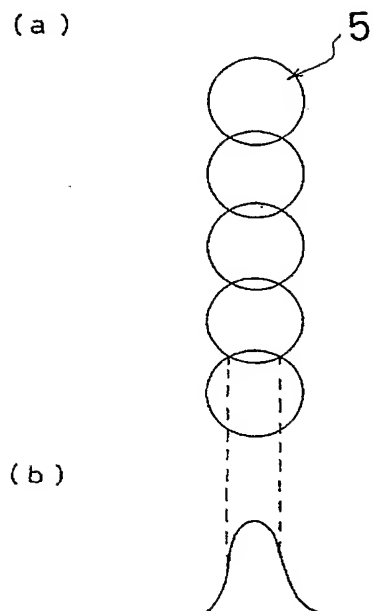
第2図



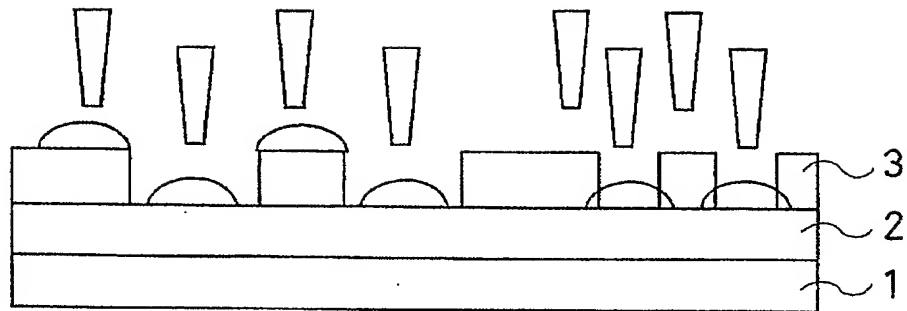
第3図



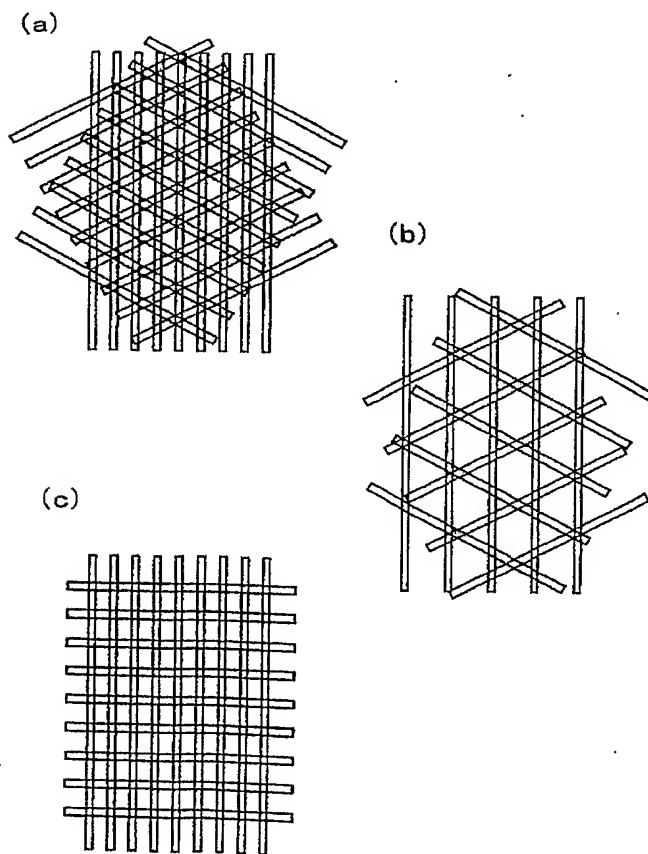
第4図



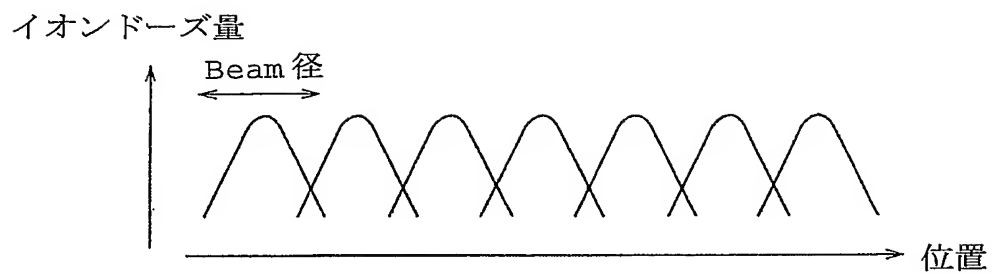
第5図



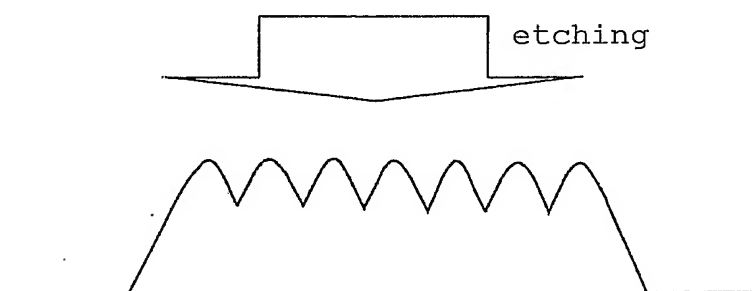
第6図



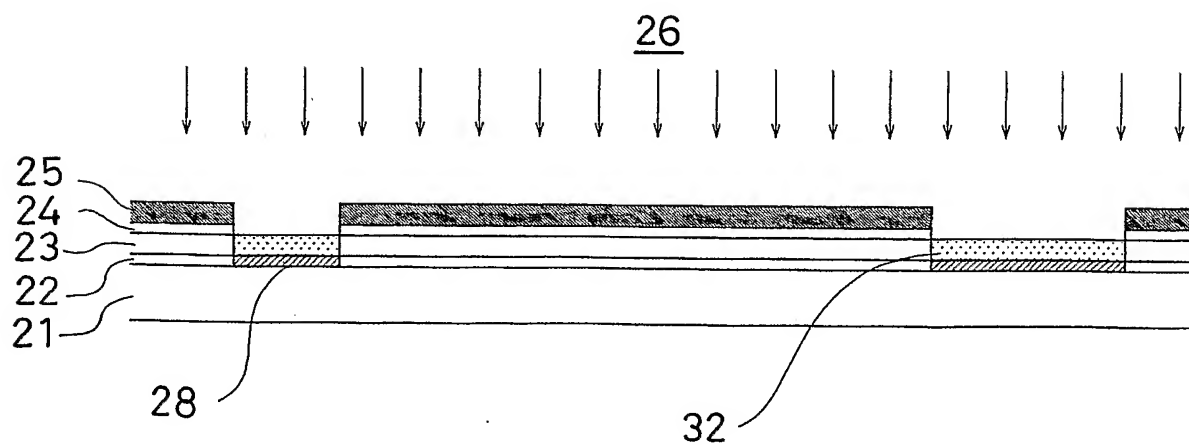
第7図



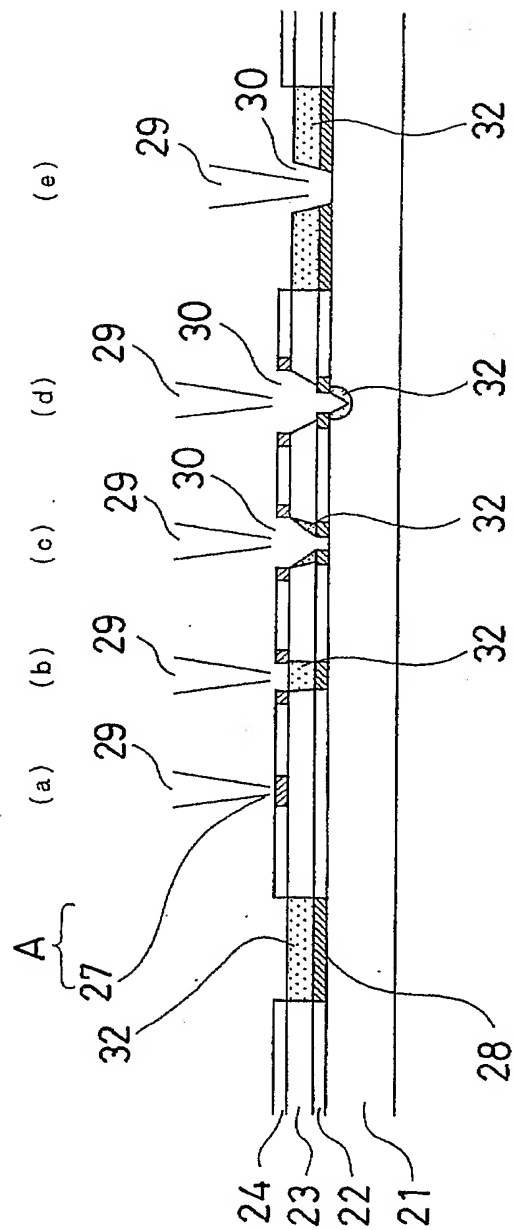
G a イオンの照射を設計する



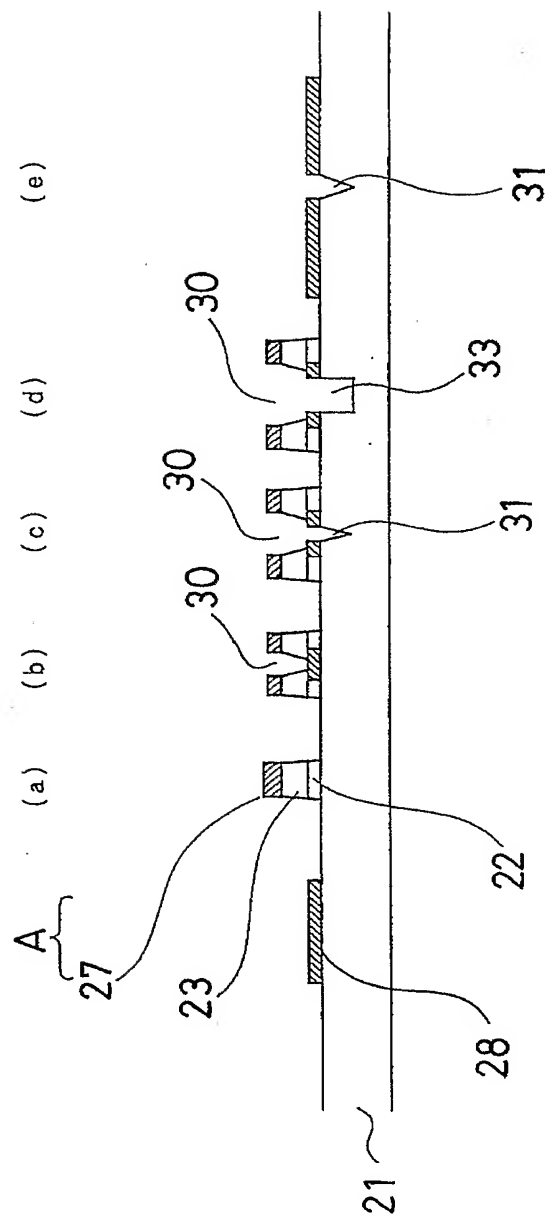
第8図



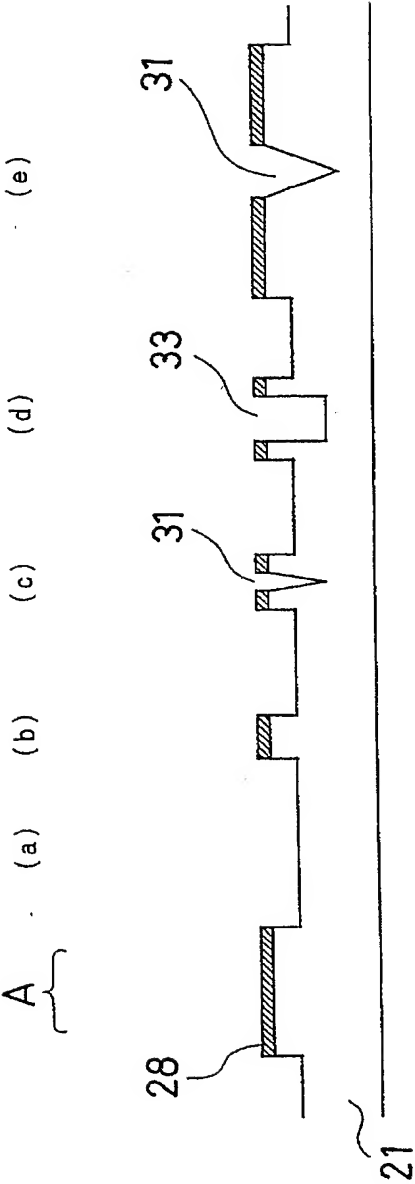
第9図



第10図

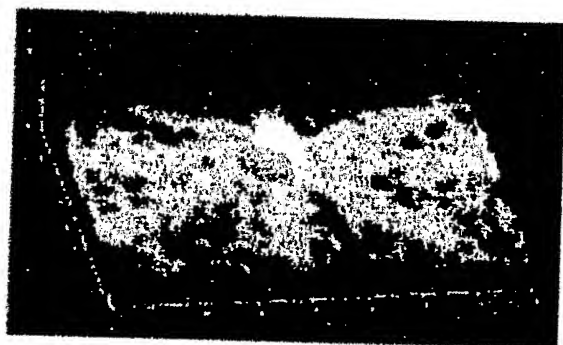


第11図

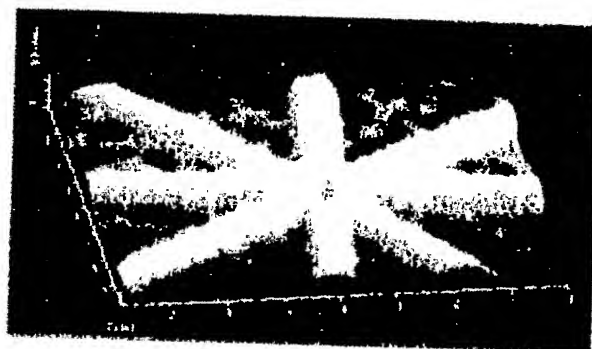


第 1 2 図

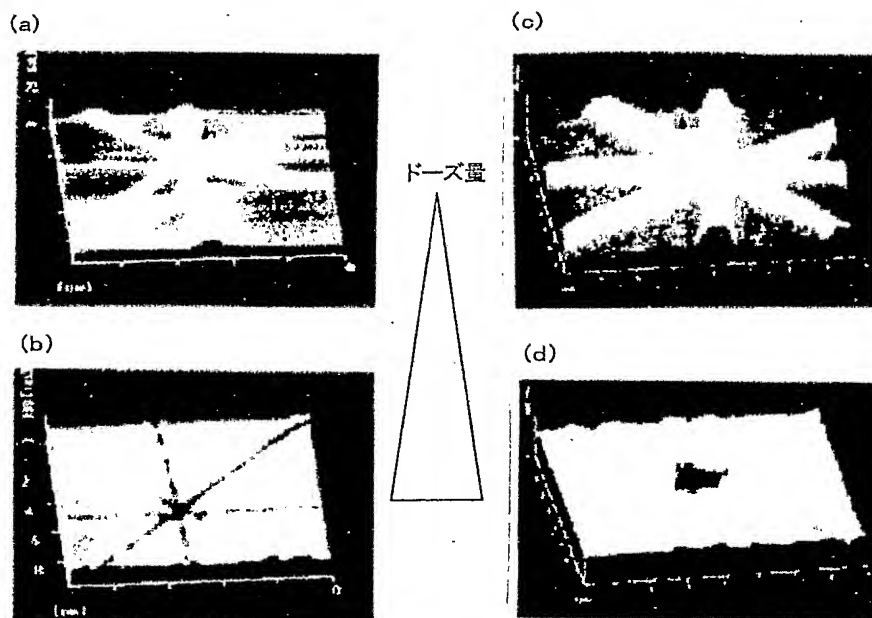
(a)



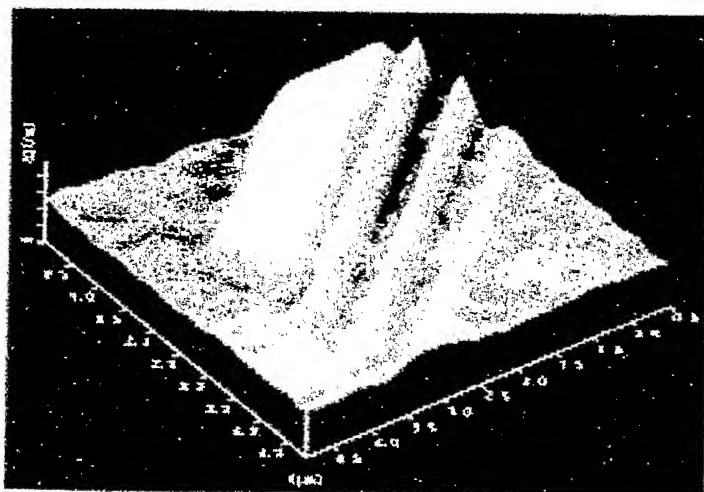
(b)



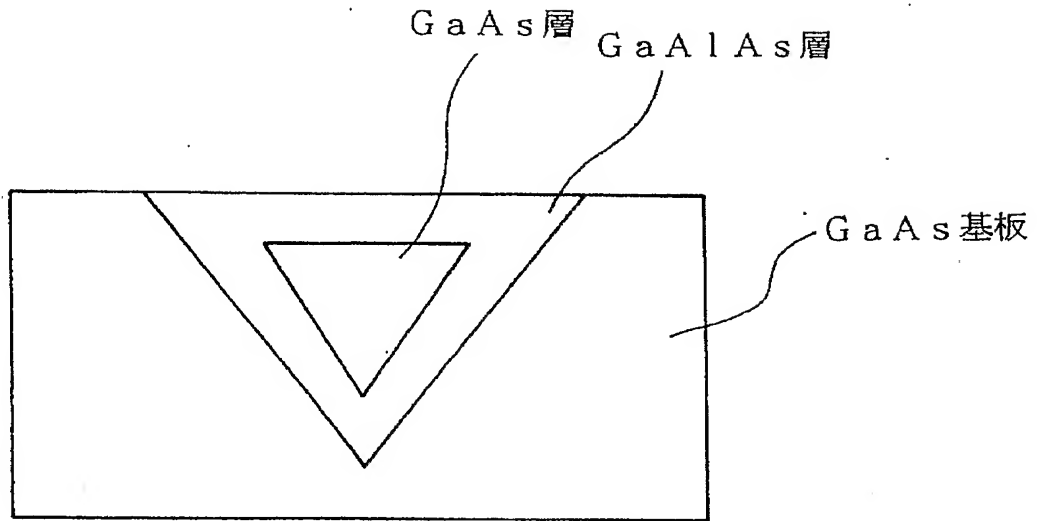
第 1 3 図



第 1 4 図



第 1 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/12919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01L21/302

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01L21/302

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 476801 A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA), 25 March, 1992 (25.03.92), Column 2, line 56 to column 13, line 22 & JP 04-130613 A	1-18
A	JP 06-310491 A (NEC Corp.), 04 November, 1994 (04.11.94), Par. Nos. [0007] to [0016] (Family: none)	1-18
A	JP 61-246632 A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKI KAISHA), 14 November, 1986 (14.11.86), Page 2, upper right column, line 17 to page 3, upper left column, line 3 (Family: none)	1-18

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
10 March, 2003 (10.03.03)

Date of mailing of the international search report
25 March, 2003 (25.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ H01L21/302

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int.Cl.⁷ H01L21/302

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 476801 A (MITSUBISHI DENKI KABUSHIKIGAISSHA) 1992.03.25 第2欄第56行～第13欄第22行 & JP 04-130613 A	1-18
A	JP 06-310491 A (日本電気株式会社) 1994.11.04 第7～16段落 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 61-246632 A (三菱電機株式会社) 1986.11.14 第2頁右上欄第17行～第3頁左上欄第3行 (ファミリーなし)	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.03.03

国際調査報告の発送日

25.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 淳一

4R

9055

電話番号 03-3581-1101 内線 6376